

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

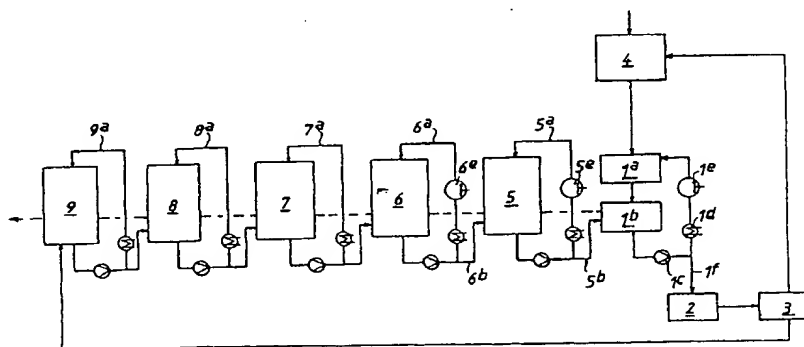


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : D01F 2/00, C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/17424
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	30. März 2000 (30.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02976 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1999 (14.09.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 42 556.2 17. September 1998 (17.09.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AL-CERU SCHWARZA GMBH [DE/DE]; Breitscheidstrasse 103, D-07407 Rudolstadt (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUNKEL, Holger [DE/DE]; Schlossstrasse 22, D-07407 Rudolstadt (DE). MOOZ, Michael [DE/DE]; Ortsstrasse 22, D-07318 Volkmannsdorf (DE).  (74) Anwalt: FECHNER, J.; Im Broeltal 118, D-53773 Hennef (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, ID, IN, JP, KR, LK, LS, MX, NO, PL, RU, SG, TR, US, VN, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC FORMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN



(57) Abstract

The invention relates to a method for producing cellulosic forms, such as fibres, filaments, films, membranes or tubes by a) extruding a solution of cellulose in a hydrous amine oxide, especially N-methylmorpholine-N-oxide, through a moulding tool, over an air gap, and coagulating the form in an aqueous precipitating bath containing amine oxide and b) guiding the form through at least one washing stage in order to remove the residual amine oxide. The method is characterised in that the precipitating bath liquid and/or the washing liquid are treated with ultraviolet radiation in the precipitating stage and/or in the washing stage(s) respectively. This prevents the formation and spread of coatings, films and secretions of slime formed by micro-organisms on the parts of the system that come into contact with the NMMO-containing liquor.

### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, wie Fasern, Filamenten, Folien, Membranen oder Schläuchen, bei dem man a) eine Cellusolösung in einem wasserhaltigen Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt extrudiert und den Formkörper in einem wässrigen, Aminoxid enthaltenden Fällbad koaguliert, und b) den Formkörper zur Entfernung restlichen Aminoxids durch wenigstens eine Waschstufe leitet, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällbadflüssigkeit in der Fällstufe und/oder die Waschflüssigkeit der Waschstufe(n) mit ultravioletter Strahlung behandelt. Hierdurch werden die Bildung und Vermehrung der durch Mikroorganismen gebildeten Beläge, Filme und Schleimabsonderungen auf den Teilen der Anlage vermieden, die mit den NMMO-haltigen Flotten in Berührung kommen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsehan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung  
von cellulosischen Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, wie Fasern, Filamenten, Folien, Membranen oder Schläuchen, bei dem man a) eine Celluloselösung in einem wasserhaltigen Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt extrudiert und den Formkörper in einem wässrigen, Aminoxid enthaltenden Fällbad koaguliert, und b) den Formkörper zur Entfernung restlichen Aminoxids durch wenigstens eine Waschstufe führt.

Während das Fällbad üblicherweise Konzentrationen an N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) von 10 bis 25 Masse-% und Temperaturen von 0 bis 20°C hat, reduziert sich der NMMO-Gehalt in den darauffolgenden Waschstufen bis auf fast 0 % bei Temperaturen bis 80°C. Es ist bekannt, daß diese NMMO-haltigen Flotten durch einen teilweise sehr starken Befall von Mikroorganismen gekennzeichnet sind. Diese biologischen Substanzen sind im wesentlichen Bakterien und Pilze und erzeugen durch Bildung von Schleimaggregaten und Biofilmen erhebliche Schwierigkeiten bei der Prozessführung. Durch Zusetzen von Rohrleitungen, Filtern, Pumpen usw. kann die Funktion dieser Anlagenteile bis hin zu ihrem gänzlichen Ausfall beeinträchtigt werden. Eine mechanische Reinigung der Wasch- und Fällbadsysteme ist aufgrund der ausgeprägten Haftung der polymeren Schleimsubstanzen an jeglichen Oberflächen sehr aufwendig und führt zu unnötigen Unterbrechungen des Produktionsprozesses.

Aus WO 96/18761 ist ein Verfahren bekannt, bei dem durch den Einsatz gebräuchlicher Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Ozon oder Chlordioxid, die biologischen Substanzen in den Bädern abgebaut werden. Durch einen aufwendigen Mechanismus

- 2 -

muß dabei sichergestellt werden, daß diese Oxidationsmittel vor der Rückführung des NMMO in die Spinnlösungsherstellung vollständig beseitigt sind.

Bei dem in WO 97/07137 beschriebenen Verfahren wird zwecks Vermeidung von Belagsbildungen in den Apparaturen vor, während oder nach der Regenerierung aminoxidhaltiger Lösungen ein mikrobizides Mittel zugesetzt. Auch hier besteht der Nachteil, daß sich die zugesetzten Substanzen oder deren Abbauprodukte im NMMO-Kreislauf des Verfahrens anreichern und unerwünschte Wirkungen in einzelnen Verfahrensstufen hervorrufen. Besonders kritisch sind hierbei die Auswirkungen auf die thermische Stabilität des NMMO und das damit verbundene Sicherheitsrisiko zu betrachten.

Aus WO 97/07108 und WO 97/07138 ist die UV-Behandlung aminoxidhaltiger Lösungen bekannt, um während oder nach der Oxidation von N-Methylmorpholin (NMM) zu NMMO das dabei gebildete N-Nitrosomorpholin zu zerstören. Die UV-Behandlung beschränkt sich auf die Regenerierung des Fällbades zwecks Wiederverwendung des regenerierten NMMO für die Bereitung der Spinnlösung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Bildung und Vermehrung der durch Mikroorganismen gebildeten Beläge, Filme und Schleimaggregate in den mit NMMO-haltigen Flotten in Berührung kommenden Anlageteilen und die dadurch bedingte Beeinträchtigung und Betriebsunterbrechung zu vermeiden. Insbesondere soll das eingangs genannte Verfahren auch im kontinuierlichen Dauerbetrieb keine häufige Reinigung der Anlage erfordern. Ferner soll auf den Einsatz chemischer Stoffe verzichtet werden, um die damit verbundenen Probleme ihrer Überwachung und ggfs. Wiederabtrennung zu vermeiden. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Fällbadflüssigkeit

- 3 -

in der Fällstufe und/oder die Waschflüssigkeit der Waschstufe(n) mit ultravioletter Strahlung behandelt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die sich in Aminoxid, insbesondere NMMO enthaltenden Flotten entwickelnden Mikroorganismen, die die unerwünschten Ablagerungen zur Folge haben, durch die UV-Strahlung inaktiviert bzw. durch UV induzierte Reaktion ihre DNS (Desoxyribonukleinsäure) abgetötet werden. Im Ergebnis wird die Gesamtkeimzahl in der Flotte niedrig gehalten, und etwaige Reinigungen der Anlage sind erst nach wesentlich längeren Betriebszeiten erforderlich.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man mit einer ultravioletten Strahlung einer Wellenlänge in dem Bereich von 200 bis 280 nm. Insbesondere weist die zum Einsatz kommende UV-Strahlung eine Wellenlänge von 254 nm auf. Zweckmäßigerweise erzeugt man diese Strahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe, deren Intensitätsmaximum bei dieser Wellenlänge liegt.

Vorzugsweise beschränkt man die UV-Behandlung auf die Flüssigkeiten der Waschstufe(n) mit einer Temperatur unter 50°C. Wenn man mit mehreren hintereinandergeschalteten Waschstufen arbeitet, erhöht man die Temperatur der Waschflüssigkeit der letzten Stufen häufig über 50°C, um die Auswaschung des Aminoxids aus den Formköpern zu fördern. In diesen Stufen kann auf eine UV-Strahlungsbehandlung verzichtet werden, da sich bei diesen Temperaturen die Mikroorganismen nicht entwickeln können. Andererseits ist das Wachstum der Mikroorganismen bei Temperaturen unter 20°C stark gehemmt. Da die Fällbäder häufig unter dieser Temperatur gehalten werden, kann dann die Bestrahlungsleistung deutlich reduziert werden. Soweit es möglich ist, in den folgenden Waschstufen Temperaturen zwischen 20 und 40°C zu vermeiden, kann auch dort die Bestrahlungsleistung verringert werden.

- 4 -

Vorzugsweise unterzieht man die Fällbad- oder Waschflüssigkeiten mit einer Hazen-Farbzahl  $H_z \leq 400$  der UV-Behandlung. Es hat sich gezeigt, daß stärkere Färbungen der Flotten die Wirksamkeit der UV-Behandlung reduzieren und höhere Strahlungsleistungen erfordern. Bis zu der genannten Hazen-Farbzahl ist die Effektivität der UV-Behandlung gewährleistet. Das Entstehen bzw. Hintanhalten gefärbter Nebenprodukte ist daher abgesehen von anderen Gründen auch bei der erfindungsgemäßen UV-Behandlung der Fällbad- und Waschflüssigkeiten von Vorteil.

Wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Fällbad und mehrere Waschstufen hintereinandergeschaltet sind und eigene Flüssigkeitskreisläufe haben, werden zweckmäßig die Umlaufflüssigkeiten des Fällbades und der ersten Waschstufe(n) mit UV-Strahlung behandelt, da diese Flüssigkeiten vergleichsweise günstige Bedingungen (Temperatur, Gehalt an organischen Stoffen) für die Entwicklung von Mikroorganismen bieten. Da die Flüssigkeit von der letzten Waschstufe entgegen dem Fadenlauf zum Fällbad geführt wird, wird sie auf diesem Wege mehrfach der UV-Strahlung ausgesetzt. Die UV-Bestrahlung in einem Kreislauf kann ununterbrochen oder intermittierend erfolgen. Es ist möglich, die UV-Strahler in einfacher Weise auch in bestehende Anlagen zu integrieren.

Vorzugsweise bestrahlt man die Kreislaufflüssigkeiten mit einer Leistung in dem Bereich von 0,1 bis 1,0 Wh/l, insbesondere mit 0,5 Wh/l. In Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur, NMMO-Konzentration, Sauerstoffeintrag und Lichtdurchlässigkeit (Farbzahl) gestalten sich die Bedingungen für das mikrobiologische Wachstum und die Effektivität seiner Bekämpfung durch UV-Bestrahlung sehr unterschiedlich. Durch die Anpassung der UV-Bestrahlungsleistung und -dauer kann den jeweiligen spezifischen Bedingungen Rechnung getragen werden.

Die Figur zeigt eine schematische Darstellung einer Anlage

- 5 -

zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Fällbad und einer angeschlossenen fünfstufigen Waschanlage.

Das Fällbad hat einen internen Kreislauf für die Badflüssigkeit von der Auffangwanne  $1^b$  zum Spinnkasten  $1^a$  mit einer Pumpe  $1^c$ , einem Kühler  $1^d$  und einem UV-Strahler  $1^e$ . Verbrauches Fällbad wird durch die Leitung  $1^f$  abgezogen und einer Reinigungsstufe 2 zugeführt. Das gereinigte Fällbad wird in der Stufe 3 aufkonzentriert. Das dabei gebildete NMMO-Konzentrat wird in der Stufe 4 zur Herstellung der Spinnlösung eingesetzt, die den Spinn Düsen zugepumpt wird. Das in der Stufe 3 gebildete Destillat wird als Waschflüssigkeit der letzten Waschstufe 9 zugeführt.

Die erste Waschstufe 5 hat einen äußeren Waschflüssigkeitskreislauf  $5^a$  mit einem UV-Strahler  $5^e$ . Aus dem Kreislauf  $5^a$  fließt NMMO-haltige Waschflüssigkeit über eine Leitung  $5^b$  in die Auffangwanne  $1^b$  über. Die zweite Waschstufe 6 ist in der gleichen Weise wie die erste Waschstufe 5 mit einem UV-Strahler  $6^e$  versehen. Die weiteren Waschstufen 7, 8 und 9 haben ebenfalls externe Waschmittelkreisläufe  $7^a$ ,  $8^a$  bzw.  $9^a$ , die sich von den Kreisläufen  $5^a$  und  $6^a$  dadurch unterscheiden, daß in ihnen keine UV-Strahler angeordnet sind, da die Waschmitteltemperaturen hier über  $50^\circ\text{C}$  gehalten werden. Der Lauf des extrudierten Produkts durch die Anlage ist gestrichelt dargestellt.

#### Ausführungsbeispiel

In der in der Figur dargestellten Anlage werden die UV-Strahler mit einer Leistung von 0,5 Wh/l zirkulierte Flüssigkeit betrieben. An Proben aus dem Fällbad wurde mittels Nährböden (TTC-Agar) die Gesamtkeimzahl in Zeitabständen von 2 Tagen bestimmt. Die Gesamtkeimzahl lag ständig unter  $10^5/\text{ml}$ . Eine Reinigung war erst nach 2 Monaten erforderlich.

- 6 -

Vergleichsbeispiel

Bei gleicher Arbeitsweise wie in dem Ausführungsbeispiel, jedoch ohne UV-Bestrahlung ergab sich trotz gründlicher Reinigung und Desinfektion nach 5 Tagen bereits ein Ansteigen der Gesamtkeimzahl auf  $>10^6$ /ml. Der Reinigungszyklus musste auf 5 Tage verkürzt werden.



- 7 -

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, wie Fasern, Filamenten, Folien, Membranen oder Schläuchen, bei dem man

a) eine Cellusolösung in einem wasserhaltigen Aminoxyd, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt extrudiert und den Formkörper in einem wässrigen, Aminoxyd enthaltenden Fällbad koaguliert, und

b) den Formkörper zur Entfernung restlichen Aminoxyds durch wenigstens eine Waschstufe leitet,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällbadflüssigkeit in der Fällstufe und/oder die Waschflüssigkeit der Waschstufe(n) mit ultravioletter Strahlung behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer ultravioletten Strahlung einer Wellenlänge in dem Bereich von 200 bis 280 nm arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ultraviolette Strahlung eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die ultraviolette Strahlung durch eine Quecksilber-Niederdrucklampe erzeugt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die UV-Behandlung auf die Flüssigkeiten der Waschstufe(n) mit einer Temperatur unter 50°C beschränkt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Fällbad- oder Waschflüssigkeiten mit einer

- 8 -

Hazen-Farbzahl Hz  $\leq 400$  der UV-Behandlung unterzieht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Fällbad und mehrere Waschstufen hintereinandergeschaltet sind und eigene Flüssigkeitskreisläufe haben, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufflüssigkeiten des Fällbads und der ersten Waschstufe(n) mit UV-Strahlung behandelt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kreislaufflüssigkeiten mit einer Leistung in dem Bereich von 0,1 bis 1,0 Wh/l bestrahlt.

